

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/024796 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08G 73/18

65795 Hattersheim (DE). BREHL, Kilian (DE/DE);  
Talstrasse 42, 60437 Frankfurt (DE). THIEMER, Ed-  
mund (DE/DE); Am Tischweiher 7, 65558 Nächst (DE).  
SCHLEGEL, Melanie (DE/DE); Hippsteinstrasse 105,  
63456 Hanau-Steinheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009018

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. August 2003 (14.08.2003)

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst, Geb.  
F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, JP, KR,  
MX, US.

(30) Angaben zur Priorität:  
102 39 701.5 29. August 2002 (29.08.2002) DE  
103 30 461.4 5. Juli 2003 (05.07.2003) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CELANESE VENTURES GMBH (DE/DE); 65926  
Frankfurt (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KIEFER, Joachim  
(DE/DE); Scheidener Strasse 2, 66679 Losheim am  
See (DE). UENSAL, Oemer (TR/DE); Südring 387,  
55128 Mainz (DE). CALUNDANN, Gordon (US/US);  
1275 Rock Avenue, North Plainfield, NJ 07060 (US).  
LEISTER, Ursula (DE/DE); Eschenbach Strasse 2,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF PROTON-CONDUCTING POLYMER MEMBRANES, IMPROVED POLYMER MEMBRANES, AND THE USE THEREOF IN FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PROTONENLEITENDEN POLYMERMEMBRANEN, VERBESSERTE POLYMERMEMBRANEN UND DEREN ANWENDUNG IN BRENNSTOFFZELLEN

(57) Abstract: The invention relates to proton-conducting polymer membranes containing polyazole. Said polymer membranes are obtained by means of a method which comprises the steps of A) producing a mixture comprising polyphosphoric acid, at least one polyazole, and/or at least one or several compounds that are suitable for forming polyazoles when subjected to thermal treatment according to step B), B) heating the mixture obtained in step A) to temperatures of up to 400 °C under an inert gas atmosphere, C) applying a layer of the mixture obtained in step A) and/or B) to a carrier, D) treating the membrane formed in step C) until said membrane is self-supporting, the treatment being done by means of a hydrolysis liquid that contains phosphorus oxyacids and/or sulfur oxyacids.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft protonenleitende Polymermembranen enthaltend Polyazole erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte A) Herstellung einer Mischung umfassend Polyphosphorsäure, mindestens ein Polyazol und/oder mindestens ein oder mehrere Verbindungen, die unter Einwirkung von Wärme gemäss Schritt B) zur Bildung von Polyazolen geeignet sind, B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäss Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C, C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäss Schritt A) und/oder B) auf einem Träger, D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist, wobei die Behandlung der Membran mit einer Hydrolyseflüssigkeit erfolgt, die Sauerstoffsäuren des Phosphors und/oder Sauerstoffsäuren des Schwefels umfasst.

WO 2004/024796 A1

B33

## Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von protonenleitenden Polymermembranen, verbesserte Polymermembranen und deren Anwendung in Brennstoffzellen

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von protonenleitenden Polymermembranen sowie verbesserte Polymermembranen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden können und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignen.

Protonenleitende Polymermembranen mit guten Eigenschaften sind bekannt. So beschreiben beispielsweise die Druckschriften DE Nr. 10117686,4 und DE Nr. 10117687,2 Membranen, die einen hohen Phosphorsäuregehalt aufweisen. Diese Membranen werden dadurch erhalten, dass eine weiche Polyphosphorsäure enthaltende Schicht zu einer Membran verfestigt wird, die Phosphorsäure umfasst. Die Verfestigung wird durch die Hydrolyse von Polyphosphorsäure zu Phosphorsäure erzielt.

Im allgemeinen kann die Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit erzielt werden. Nachteilig hierbei ist jedoch, dass der Feuchtigkeitsgehalt schwanken kann. Hierdurch verläuft die Hydrolyse ungleichmäßig, wodurch keine gleichbleibende Produktqualität erzielt werden kann. Bei sehr geringer Luftfeuchtigkeit kann hierbei eine Phasenseparation auftreten.

Die Hydrolyse kann gemäß den obigen Druckschriften auch unter klimatisierten Bedingungen erfolgen. Problematisch ist jedoch, dass die Hydrolyse sehr langsam verläuft, um einen hohen Säuregehalt zu erreichen. Hierbei ist zu bedenken, dass eine Klimakammer recht teuer ist.

Darüber hinaus beginnt die Hydrolyse einseitig von einer Oberfläche, wobei die Hydrolyse punktuell beginnt. Allerdings empfiehlt es sich die Membran zu hydrolysieren bis eine homogene Membran entsteht, da andernfalls die Membran relativ instabil ist, so dass diese beim Ablösen von einem inerten Träger beschädigt werden kann.

Darüber hinaus wurde festgestellt, dass eine recht kurze Hydrolyse zwar zu einer Membran mit einem hohen Phosphorsäuregehalt führt, aber diese Membran eine recht geringe mechanische Stabilität aufweist.

Wird die Hydrolyse länger ausgeführt, so steigt zwar die mechanische Stabilität an, aber der Phosphorsäuregehalt nimmt ab.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Verfahren zur Herstellung von Polymerelektrolytmembranen bereitzustellen, die die zuvor dargelegten Aufgaben lösen. Insbesondere soll das Verfahren eine kostengünstige Herstellung von Polymerelektrolytmembranen bei hoher, konstanter Produktqualität ermöglichen. Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung Polymerelektrolytmembranen zu schaffen, die in Relation zur ihrer Leistungsfähigkeit eine hohe mechanische Stabilität aufweisen. Des weiteren sollten die Membranen eine hohe Leistungsfähigkeit, insbesondere eine hohe Leitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich zeigen.

Gelöst werden diese Aufgaben durch ein Verfahren zur Herstellung von protonenleitenden Polymerelektrolytmembranen mit allen Merkmalen des Anspruchs 1. Hinsichtlich der Polymerelektrolytmembranen liefert der Anspruch 18 eine Lösung der zugrunde liegenden Aufgabe.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran enthaltend Polyazolblends erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Herstellung einer Mischung umfassend Polyphosphorsäure, mindestens ein Polyazol und/oder mindestens ein oder mehrere Verbindungen, die unter Einwirkung von Wärme gemäß Schritt B) zur Bildung von Polyazolen geeignet sind,
- B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen bis zu 400°C,
- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger,
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung der Membran mit einer Hydrolyseflüssigkeit erfolgt, die Sauerstoffsäuren des Phosphors und/oder Sauerstoffsäuren des Schwefels umfasst.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann die Membran direkt nach dem Rakeln in eine Hydrolyseflüssigkeit geleitet werden, die beispielsweise eine vorgegebene Konzentration an Phosphorsäure aufweist. Hierdurch ist eine automatisierte Herstellung von Hochleistungsmembranen möglich. Durch variieren der

Säurekonzentration kann man die Hydrolysegeschwindigkeit und Membraneigenschaften ( $H_3PO_4$ -Gehalt, Leitfähigkeit) gezielt einstellen. Hierbei kann Phasenseparation, die bei Hydrolyse in einer Umgebung mit geringer Luftfeuchtigkeit auftreten kann, im wesentlichen ausgeschlossen werden.

Die Hydrolysezeit der Membran kann zusätzlich durch Erhöhung der Temperatur deutlich gekürzt werden. Durch diese Vorteile können die Membranen kontrollierter hergestellt werden, sodass eine besonders gleichbleibend hohe Qualität erzielt wird.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind insbesondere Membranen erhältlich, die bei einer sehr hohen Säurekonzentration eine hohe mechanische Stabilität aufweisen.

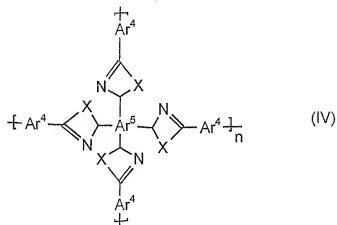
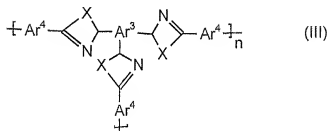
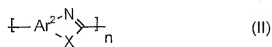
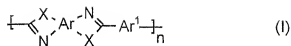
Darüber hinaus können die durch das vorliegende Verfahren erhaltenen Membranen besonders einfach durch Einschweißen in einer säurestabilen Folie, beispielsweise einer Polyethylen- oder Polypropylen-Folie, über längere Zeit gelagert werden.

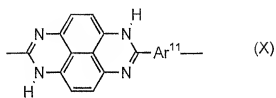
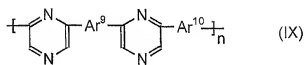
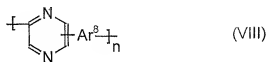
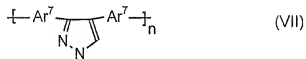
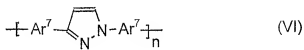
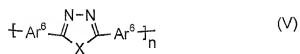
Eine erfindungsgemäße Membran zeigt über einen großen Temperaturbereich eine hohe Leitfähigkeit, die auch ohne eine zusätzliche Befeuchtung erzielt wird. Hierbei weist eine erfindungsgemäße Membran eine relativ hohe mechanische Stabilität auf.

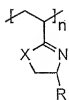
Des weiteren zeigen diese Membranen eine überraschend lange Lebensdauer.

Die gemäß Schritt B) hergestellte Zusammensetzung umfasst Polyazole. Diese Polymere können bereits in Schritt A) zugegeben werden. Des weiteren können diese Polymere auch aus dem Polymer zugrundeliegenden Monomeren, Oligomeren und/oder Vopolymeren während dem Erwärmen gemäß Schritt B) erhalten werden.

Polymere auf Basis von Polyazol enthalten wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)







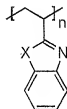
(XI)



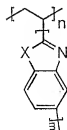
(XII)



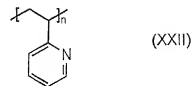
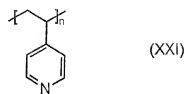
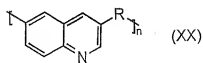
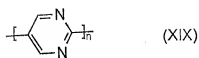
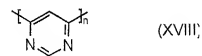
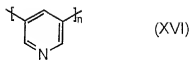
(XIII)



(XIV)



(XV)





worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht mit der Maßgabe, dass R in Formel XX eine divalente Gruppe ist, und

n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Erfindungsgemäß bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 2,5-

Diphenyl-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]thiophen, Benzo[b]furan, Indol, Benzo[c]thiophen, Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Bipyridin, Pyrazin, Pyrazol, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Tetrazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin, Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder Chinolizin, 4H-Chinolizin, Diphenylether, Anthracen, Benzopyrrol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzotriazin, Indolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren ab, die gegebenenfalls auch substituiert sein können.

Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>8</sup>, Ar<sup>7</sup>, Ar<sup>8</sup>, Ar<sup>9</sup>, Ar<sup>10</sup>, Ar<sup>11</sup> beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>8</sup>, Ar<sup>7</sup>, Ar<sup>8</sup>, Ar<sup>9</sup>, Ar<sup>10</sup>, Ar<sup>11</sup> ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzimidazoletherketon, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole,

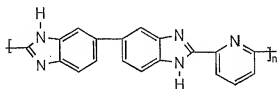
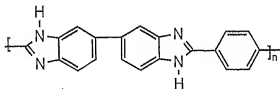
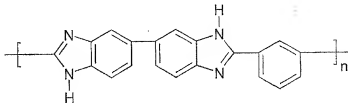
Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

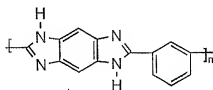
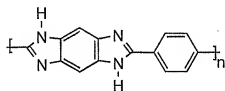
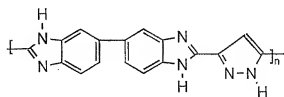
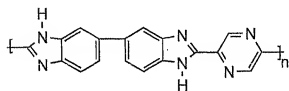
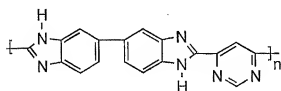
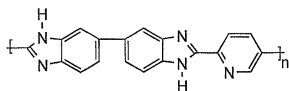
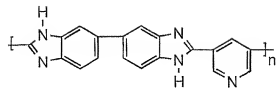
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

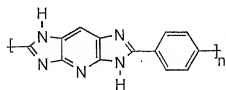
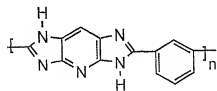
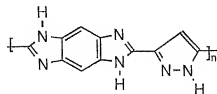
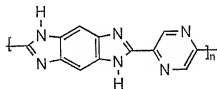
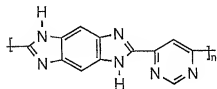
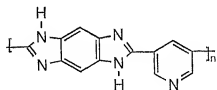
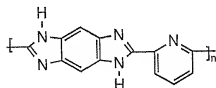
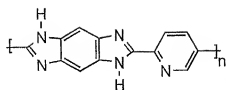
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

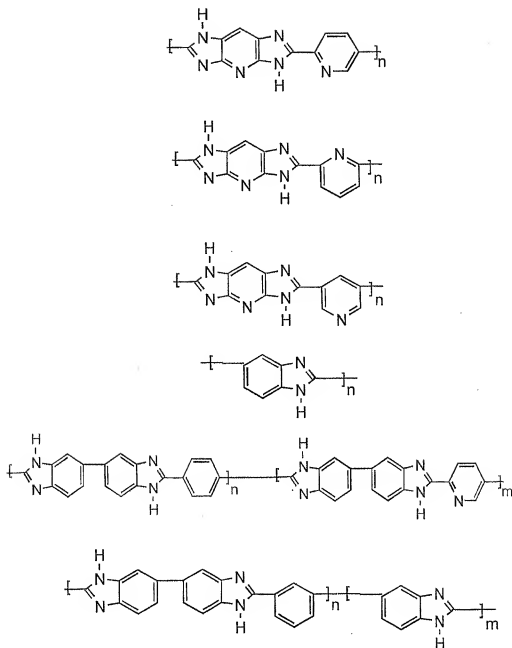
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:









wobei  $n$  und  $m$  eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Die in Schritt A) eingesetzten Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität liegt diese vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 10 dl/g, insbesondere 1 bis 5 dl/g.

Des weiteren können die Polyazole auch in Schritt B) durch Erwärmen hergestellt werden. Hierzu können der Mischung gemäß Schritt A) ein oder mehrere Verbindungen beigelegt werden, die unter Einwirkung von Wärme gemäß Schritt B) zur Bildung von Polyazolen geeignet sind.

Hierzu sind Mischungen geeignet, die ein oder mehreren aromatische und/oder heteroaromatische Tetra-Amino-Verbindungen und eine oder mehrere aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer umfassen. Des weiteren können ein oder mehrere aromatische und/oder heteroaromatische Diaminocarbonsäuren zur Herstellung von Polyazolen eingesetzt werden.

Zu den aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen gehören unter anderem 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate. Hiervon sind 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin und 1,2,4,5-Tetraaminobenzol besonders bevorzugt.

Des weiteren kann die Mischung A) aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren umfassen. Hierbei handelt es sich um Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride oder deren Säurehalogenide, insbesondere deren Säurehalogenide und/oder Säurebromide. Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluorpropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-

Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Bei den aromatischen Tricarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure.

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 3,5,3',5'-biphenyltetracarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bei den heteroaromatischen Carbonsäuren handelt es sich um heteroaromatischen Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. Sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tricarbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Des weiteren kann die Mischung A) auch aromatische und heteroaromatische Diaminocarbonsäuren enthalten. Zu diesen gehört unter anderem Diaminobenzoesäure, 4-Phenoxycarbonyl-3,4'-diaminodiphenylether und deren Mono- und Dihydrochloridderivate.

Bevorzugt werden in Schritt A) Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren einzusetzen. Besonders bevorzugt werden Mischungen



eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele für Dicarbonsäuren sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphenensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

Soll ein möglichst hohes Molekulargewicht erzielt werden, so liegt das Molverhältnis von Carbonsäuregruppen zu Aminogruppen bei der Umsetzung von Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, vorzugsweise in der Nähe von 1:2.

Die in Schritt A) hergestellte Mischung umfasst vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% Monomere zur Herstellung von Polyazolen.

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält, wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei.

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung umfasst die in Schritt A) hergestellte Mischung Verbindungen, die unter Einwirkung von Wärme gemäß Schritt B) zur Bildung von Polyazolen geeignet sind, wobei diese Verbindungen durch Umsetzung von einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen und/oder

heteroaromatischen Carbonsäuren bzw. deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren in der Schmelze bei Temperaturen von bis zu 400°C, insbesondere bis zu 350°C, bevorzugt bis zu 280°C erhältlich sind. Die zur Herstellung dieser Präpolymere einzusetzenden Verbindungen wurden zuvor dargelegt.

Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  ( $n > 1$ ) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als  $P_2O_5$  (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung der Monomeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann der in Schritt A) und/oder Schritt B) erzeugten Zusammensetzung mindestens ein weiteres Polymer zugesetzt werden, das kein Polyazol darstellt (Polymer (B)). Diese Polymer kann unter anderem gelöst, dispergiert oder suspendiert vorliegen.

Hierbei kann das Gewichtsverhältnis von Polyazol zu Polymer (B) insbesondere im Bereich von 0,1 bis 50, vorzugsweise von 0,2 bis 20, besonders bevorzugt von 1 bis 10 liegen. Falls das Polyazol erst in Schritt B) gebildet wird, kann das Gewichtsverhältnis rechnerisch aus dem Gewicht der Monomeren zur Bildung des Polyazols erhalten werden, wobei die bei der Kondensation freigesetzten Verbindungen, beispielsweise Wasser zu berücksichtigen sind.

Zu den bevorzugten Polymeren gehören unter anderem Polyolefine, wie Poly(chloropren), Polyacetylen, Polyphenylen, Poly(*p*-xylylen), Polyarylimethylen, Polyarmethylen, Polystyrol, Polymethylstyrol, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylamin, Poly(N-vinylacetamid), Polyvinylimidazol, Polyvinylcarbazol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluorethylen, Polyhexafluorpropylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluoropropylen, mit Perfluorpropylvinylether, mit Trifluoronitrosomethan, mit Sulfonylfluoridvinylether, mit Carbalkoxy-perfluoralkoxyvinylether, Polychlortrifluorethylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Polyacrolein, Polyacrylamid, Polyacrylnitril, Polycyanacrylate, Polymethacrylimid, Cycloolefinische Copolymere, insbesondere aus Norbornen; Polymere mit C-O-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polyacetal, Polyoxymethylen, Polyether, Polypropylenoxid, Polypichlorhydrin, Polytetrahydrofuran, Polyphenylenoxid, Polyetherketon, Polyester, insbesondere

Polyhydroxyessigsäure, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyhydroxybenzoat, Polyhydroxypropionsäure, Polypivalolacton, Polycaprolacton, Polymalonsäure, Polycarbonat;  
Polymere C-S-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polysulfidether, Polyphenylensulfid, Polyethersulfon;  
Polymere C-N-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polyimine, Polyisocyanide, Polyetherimin, Polyanilin, Polyamide, Polyhydrazide, Polyurethane, Polyimide, Polyazole, Polyazine;  
Flüssigkristalline Polymere, insbesondere Vectra sowie  
Anorganische Polymere, beispielsweise Polysilane, Polycarbosilane, Polysiloxane, Polykieselsäure, Polysilikate, Silicone, Polyphosphazene und Polythiazyl.

Die in Schritt A) erhaltene Mischung wird gemäß Schritt B) auf eine Temperatur bis zu 400°C, insbesondere bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, insbesondere 100°C bis 250°C und besonders bevorzugt im Bereich von 180°C bis 250°C erhitzt. Hierbei wird ein Inertgas, beispielsweise Stickstoff oder ein Edelgas, wie Neon, Argon, eingesetzt. Dieser Schritt dient, je nach Ausgangsstoff, entweder zum Lösen, Dispergieren der Polyazole, oder zur Bildung von Polyazolen aus Monomeren oder polymeren Vorstufen der Polyazole.

In einer Variante des Verfahrens kann die Erwärmung gemäß Schritt B) nach der Bildung eines flächigen Gebildes gemäß Schritt C) erfolgen.

Die in Schritt A) und/oder Schritt B) hergestellte Mischung kann zusätzlich noch organische Lösungsmittel enthalten. Diese können die Verarbeitbarkeit positiv beeinflussen. So kann beispielsweise die Rheologie der Lösung verbessert werden, so dass diese leichter extrudiert oder gerakelt werden kann.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann beispielsweise bei Schritt A), Schritt B) und/oder Schritt C) erfolgen. Des weiteren können diese Additive, falls diese in flüssiger Form vorliegen, auch nach der Polymerisation gemäß Schritt D) beigefügt werden. Des weiteren können diese Additive der Hydrolyseflüssigkeit zugefügt werden.

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

Sulfate wie:  $\text{CsHSO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{LiHSO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{RbSO}_4$ ,  $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,

Phosphate wie	$Zr_3(PO_4)_4$ , $Zr(HPO_4)_2$ , $HZr_2(PO_4)_3$ , $UO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ , $H_8UO_2PO_4$ , $Ce(HPO_4)_2$ , $Ti(HPO_4)_2$ , $KH_2PO_4$ , $NaH_2PO_4$ , $LiH_2PO_4$ , $NH_4H_2PO_4$ , $CsH_2PO_4$ , $CaHPO_4$ , $MgHPO_4$ , $HSbP_2O_8$ , $HSb_3P_2O_{14}$ , $H_5Sb_5P_2O_{20}$ ,
Polysäure wie	$H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ ( $n=21-29$ ), $H_3SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ ( $n=21-29$ ), $H_xWO_3$ , $HSbWO_6$ , $H_3PMo_{12}O_{40}$ , $H_2Sb_4O_{11}$ , $HTaWO_6$ , $HNbO_3$ , $HTiNbO_5$ , $HTiTaO_5$ , $HSbTeO_6$ , $H_5Ti_4O_9$ , $HSbO_3$ , $H_2MoO_4$
Selenite und Arsenide wie	$(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ , $UO_2AsO_4$ , $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ , $KH_2AsO_4$ , $Cs_3H(SeO_4)_2$ , $Rb_3H(SeO_4)_2$ ,
Oxide wie	$Al_2O_3$ , $Sb_2O_5$ , $ThO_2$ , $SnO_2$ , $ZrO_2$ , $MoO_3$
Silikate wie	Zeolithe, Zeolithe( $NH_4^+$ ), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite, $NH_4$ -Analcine, $NH_4$ -Sodalite, $NH_4$ -Gallate, H-Montmorillonite
Säuren wie	$HClO_4$ , $SbF_5$
Füllstoffe wie	Carbide, insbesondere SiC, $Si_3N_4$ , Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

Diese Additive können in der protonenleitenden Polymerelektrolytmembran in üblichen Mengen enthalten sein, wobei jedoch die positiven Eigenschaften, wie hohe Leitfähigkeit, hohe Lebensdauer und hohe mechanische Stabilität der Membran durch Zugabe von zu großen Mengen an Additiven nicht allzu stark beeinträchtigt werden sollten. Im allgemeinen umfaßt die Membran nach der Behandlung gemäß Schritt D) höchstens 80 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 50 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-% Additive.

Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure-Additive (vorzugsweise 0,1-20 Gew.-%, bevorzugt 0,2-15 Gew.-%, ganz bevorzugt 0,2-10 Gew.-%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe der Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J. Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902 und Perfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell. Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.)

Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:

Trifluormethansulfonsäure, Kaliumtrifluormethansulfonat,  
Natriumtrifluormethansulfonat, Lithiumtrifluormethansulfonat,

Ammoniumtrifluormethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat, Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat, Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure, Kaliumnonafluorbutansulfonat, Natriumnonafluorbutansulfonat, Lithiumnonafluorbutansulfonat, Ammoniumnonafluorbutansulfonat, Cäsiumnonafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexansulfonat, Perflurosulfoimide und Nafion.

Die Bildung des flächigen Gebildes gemäß Schritt C) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln, Extrusion) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zu diesen Trägern gehören insbesondere Folien aus Polyethylenterephthalat (PET), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyhexafluorpropylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluorpropylen, Polyimiden, Polyphenylsulfiden (PPS) und Polypropylen (PP).

Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit einem leicht verdampfbaren organischen Lösungsmittel versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.

Die Dicke des flächigen Gebildes gemäß Schritt C) beträgt vorzugsweise zwischen 10 und 4000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 15 und 3500  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 20 und 3000  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 30 und 1500  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt zwischen 50 und 1200  $\mu\text{m}$ .

Die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt insbesondere bei Temperaturen im Bereich von 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, durch eine Hydrolyseflüssigkeit, die Wasser und mindestens eine Sauerstoffsäure des Phosphors und/oder Schwefels umfasst. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen.

Die Hydrolyseflüssigkeit kann eine Lösung darstellen, wobei die Flüssigkeit auch suspendierte und/oder dispergierte Bestandteile enthalten kann. Die Viskosität der Hydrolyseflüssigkeit kann in weiten Bereichen liegen, wobei zur Einstellung der Viskosität eine Zugabe von Lösungsmitteln oder eine Temperaturerhöhung erfolgen kann. Vorzugsweise liegt die dynamische Viskosität im Bereich von 0,1 bis 10000

mPa\*s, insbesondere 0,2 bis 2000 mPa\*s, wobei diese Werte beispielsweise gemäß DIN 53015 gemessen werden können.

Die Behandlung gemäß Schritt D) kann mit jeder bekannten Methode erfolgen. Beispielsweise kann die in Schritt C) erhaltene Membran in ein Flüssigkeitsbad getaucht werden. Des weiteren kann die Hydrolyseflüssigkeit auf die Membran gesprüht werden. Weiterhin kann die Hydrolyseflüssigkeit über die Membran gegossen werden. Die letzteren Methoden haben den Vorteil, dass die Konzentration an Säure in der Hydrolyseflüssigkeit während der Hydrolyse konstant bleibt. Das erste Verfahren ist jedoch häufig kostengünstiger in der Ausführung.

Zu den Sauerstoffsäuren des Phosphors und/oder Schwefels gehören insbesondere Phosphinsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Hypodiphosphonsäure, Hypodiphosphorsäure, Oligophosphorsäuren, schwefelige Säure, dischwefelige Säure und/oder Schwefelsäure. Diese Säuren können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

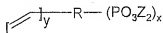
Des weiteren umfassen die Sauerstoffsäuren des Phosphors und/oder Schwefels radikalisch polymerisierbare Monomere, die Phosphonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen umfassen

Phosphonsäuregruppen umfassende Monomere sind in der Fachwelt bekannt. Es handelt sich hierbei um Verbindungen, die mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und mindestens eine Phosphonsäuregruppe aufweisen. Vorzugsweise weisen die zwei Kohlenstoffatome, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung bilden, mindestens zwei, vorzugsweise 3 Bindungen zu Gruppen auf, die zu einer geringen sterischen Hinderung der Doppelbindung führen. Zu diesen Gruppen gehören unter anderem Wasserstoffatome und Halogenatome, insbesondere Fluoratome. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ergibt sich das Phosphonsäuregruppen umfassende Polymer aus dem Polymerisationsprodukt, das durch Polymerisation des Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomers allein oder mit weiteren Monomeren und/oder Vernetzern erhalten wird.

Das Phosphonsäuregruppen umfassende Monomer kann ein, zwei, drei oder mehr Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen umfassen. Des weiteren kann das Phosphonsäuregruppen umfassende Monomer ein, zwei, drei oder mehr Phosphonsäuregruppen enthalten.

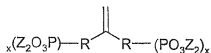
Im allgemeinen enthält das Phosphonsäuregruppen umfassende Monomer 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatome.

Bei dem Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomer handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel



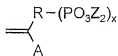
worin

- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- und/oder der Formel



worin

- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- und/oder der Formel



worin

- A eine Gruppe der Formeln COOR<sup>2</sup>, CN, CONR<sup>2</sup><sub>2</sub>, OR<sup>2</sup> und/oder R<sup>2</sup> darstellt,

- worin  $R^2$  Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN,  $NZ_2$  substituiert sein können
- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN,  $NZ_2$  substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet.

Zu den bevorzugten Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomeren gehören unter anderem Alkene, die Phosphonsäuregruppen aufweisen, wie Ethenphosphonsäure, Propenphosphonsäure, Butenphosphonsäure; Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Verbindungen, die Phosphonsäuregruppen aufweisen, wie beispielsweise 2-Phosphonomethyl-acrylsäure, 2-Phosphonomethyl-methacrylsäure, 2-Phosphonomethyl-acrylsäureamid und 2-Phosphonomethyl-methacrylsäureamid.

Besonders bevorzugt wird handelsübliche Vinylphosphonsäure (Ethenphosphonsäure), wie diese beispielsweise von der Firma Aldrich oder Clariant GmbH erhältlich ist, eingesetzt. Eine bevorzugte Vinylphosphonsäure weist eine Reinheit von mehr als 70%, insbesondere 90 % und besonders bevorzugt mehr als 97% Reinheit auf.

Die Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere können des weiteren auch in Form von Derivaten eingesetzt werden, die anschließend in die Säure überführt werden können, wobei die Überführung zur Säure auch in polymerisiertem Zustand erfolgen kann. Zu diesen Derivaten gehören insbesondere die Salze, die Ester, die Amide und die Halogenide der Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere.

Die Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere können des weiteren auch nach der Hydrolyse auf und in die Membran eingebracht werden. Dies kann mittels an sich bekannter Maßnahmen (z.B. Sprühen, Tauchen etc.) die aus dem Stand der Technik bekannt sind, erfolgen.



Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung ist das Verhältnis des Gewichts der Summe aus Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und der Hydrolyseprodukte der Polyphosphorsäure zum Gewicht der radikalisch polymerisierbaren Monomere, beispielsweise der Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere, vorzugsweise größer oder gleich 1:2, insbesondere größer oder gleich 1:1, und besonders bevorzugt größer oder gleich 2:1.

Vorzugsweise liegt das Verhältnis des Gewichts der Summe aus Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und der Hydrolyseprodukte der Polyphosphorsäure zum Gewicht der radikalisch polymerisierbaren Monomere im Bereich von 1000:1 bis 3:1, insbesondere 100:1 bis 5:1 und besonders bevorzugt 50:1 bis 10:1.

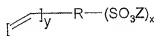
Dieses Verhältnis kann leicht durch übliche Verfahren ermittelt werden, wobei die Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und deren Hydrolyseprodukte vielfach aus der Membran ausgewaschen werden können. Hierbei kann das Gewicht der Polyphosphorsäure und deren Hydrolyseprodukte nach der vollständigen Hydrolyse zur Phosphorsäure bezogen werden. Dies gilt im allgemeinen ebenfalls für die radikalisch polymerisierbaren Monomere.

Sulfonsäuregruppen umfassende Monomere sind in der Fachwelt bekannt. Es handelt sich hierbei um Verbindungen, die mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und mindestens eine Sulfonsäuregruppe aufweisen. Vorzugsweise weisen die zwei Kohlenstoffatome, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung bilden, mindestens zwei, vorzugsweise 3 Bindungen zu Gruppen auf, die zu einer geringen sterischen Hinderung der Doppelbindung führen. Zu diesen Gruppen gehören unter anderem Wasserstoffatome und Halogenatome, insbesondere Fluoratome. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ergibt sich das Sulfonsäuregruppen umfassende Polymer aus dem Polymerisationsprodukt, das durch Polymerisation des Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomers allein oder mit weiteren Monomeren und/oder Vernetzern erhalten wird.

Das Sulfonsäuregruppen umfassende Monomer kann ein, zwei, drei oder mehr Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen umfassen. Des weiteren kann das Sulfonsäuregruppen umfassende Monomer ein, zwei, drei oder mehr Sulfonsäuregruppen enthalten.

Im allgemeinen enthält das Sulfonsäuregruppen umfassende Monomer 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatome.

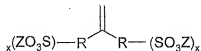
Bei dem Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomer handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel



worin

- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

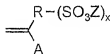
und/oder der Formel



worin

- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

und/oder der Formel



worin

- A eine Gruppe der Formeln COOR<sup>2</sup>, CN, CONR<sup>2</sup><sub>2</sub>, OR<sup>2</sup> und/oder R<sup>2</sup> darstellt, worin R<sup>2</sup> Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet,

- wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können
- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet.

Zu den bevorzugten Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomeren gehören unter anderem Alkene, die Sulfonsäuregruppen aufweisen, wie Ethensulfonsäure, Propensulfonsäure, Butensulfonsäure; Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Verbindungen, die Sulfonsäuregruppen aufweisen, wie beispielsweise 2-Sulfonomethyl-acrylsäure, 2-Sulfonomethyl-methacrylsäure, 2-Sulfonomethyl-acrylsäureamid und 2-Sulfonomethyl-methacrylsäureamid.

Besonders bevorzugt wird handelsübliche Vinylsulfonsäure (Ethensulfonsäure), wie diese beispielsweise von der Firma Aldrich oder Clariant GmbH erhältlich ist, eingesetzt. Eine bevorzugte Vinylsulfonsäure weist eine Reinheit von mehr als 70%, insbesondere 90 % und besonders bevorzugt mehr als 97% Reinheit auf.

Die Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere können des weiteren auch in Form von Derivaten eingesetzt werden, die anschließend in die Säure überführt werden können, wobei die Überführung zur Säure auch in polymerisiertem Zustand erfolgen kann. Zu diesen Derivaten gehören insbesondere die Salze, die Ester, die Amide und die Halogenide der Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere.

Die Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere können des weiteren auch nach der Hydrolyse auf und in die Membran eingebracht werden. Dies kann mittels an sich bekannter Maßnahmen (z.B. Sprühen, Tauchen etc.) die aus dem Stand der Technik bekannt sind, erfolgen.

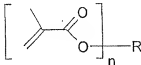
In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können zur Vernetzung befähigte Monomere eingesetzt werden. Diese Monomere können der Hydrolyseflüssigkeit beigefügt werden. Darüber hinaus können die zur Vernetzung befähigten Monomere auch auf die nach der Hydrolyse erhaltene Membran aufgebracht werden.

Bei den zur Vernetzung befähigten Monomeren handelt es sich insbesondere um Verbindungen, die mindestens 2 Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt werden Diene, Triene, Tetraene, Dimethylacrylate, Trimethylacrylate, Tetramethylacrylate, Diacrylate, Triacrylate, Tetraacrylate.

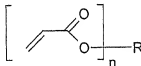
Besonders bevorzugt sind Diene, Triene, Tetraene der Formel



Dimethylacrylate, Trimethylacrylate, Tetramethylacrylate der Formel



Diacrylate, Triacrylate, Tetraacrylate der Formel



worin

R eine C1-C15-Alkylgruppe, C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe, NR', -SO<sub>2</sub>, PR', Si(R')<sub>2</sub> bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits substituiert sein können,

R' unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet und

n mindestens 2 ist.

Bei den Substituenten des vorstehenden Restes R handelt es sich vorzugsweise um Halogen, Hydroxyl, Carboxyl, Carboxylester, Nitrile, Amine, Silyl, Siloxan Reste.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind Allylimethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetra- und Polyethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandiolmethacrylat, Glycerindimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Trimethylpropantrimethacrylat, Epoxyacrylate,

beispielsweise Ebacryl, N',N-Methylenbisacrylamid, Carbinol, Butadien, Isopren, Chloropren, Divinylbenzol und/oder Bisphenol-A-dimethylacrylat. Diese Verbindungen sind beispielsweise von Sartomer Company Exton, Pennsylvania unter den Bezeichnungen CN-120, CN104 und CN-980 kommerziell erhältlich.

Der Einsatz von Vernetzern ist optional, wobei diese Verbindungen üblich im Bereich zwischen 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 und 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Membran, eingesetzt werden können.

Die vernetzende Monomere können nach der Hydrolyse auf und in die Membran eingebracht werden. Dies kann mittels an sich bekannter Maßnahmen (z.B. Sprühen, Tauchen etc.) die aus dem Stand der Technik bekannt sind, erfolgen.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung können die Phosphonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere bzw. die vernetzenden Monomere polymerisiert werden, wobei die Polymerisation vorzugsweise radikalisch erfolgt. Die Radikalbildung kann thermisch, photochemisch, chemisch und/oder elektrochemisch erfolgen.

Beispielsweise kann eine Starterlösung, die mindestens eine zur Bildung von Radikalen befähigte Substanz enthält, der Hydrolyseflüssigkeit beigelegt werden. Des weiteren eine Starterlösung auf die Membran nach der Hydrolyse aufgebracht werden. Dies kann mittels an sich bekannter Maßnahmen (z.B. Sprühen, Tauchen etc.) die aus dem Stand der Technik bekannt sind, erfolgen.

Geeignete Radikalbildner sind unter anderem Azoverbindungen, Peroxyverbindungen, Persulfatverbindungen oder Azoamidine. Nicht limitierende Beispiele sind Dibenzoylperoxid, Dicumylperoxid, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbonat, Bis(4-t-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Dikaliumpersulfat, Ammoniumperoxidsulfat, 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN), 2,2'-Azobis-(isobuttersäureamidin)hydrochlorid, Benzpinakol, Dibenzylperoxide, Methyläthylenketonperoxid, 1,1-Azobiscyclohexanarbonitril, Methyläthylketonperoxid, Acetylacetanperoxid, Dilaurylperoxid, Didecanoylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketanperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, tert.-Butylperoxyisobutyryl, tert.-Butylperoxyacetat, Dicumylperoxid,

1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, sowie die von der Firma DuPont unter dem Namen ®Vazo, beispielsweise ®Vazo V50 und ®Vazo WS erhältlichen Radikalbildner.

Des weiteren können auch Radikalbildner eingesetzt werden, die bei Bestrahlung Radikale bilden. Zu den bevorzugten Verbindungen gehören unter anderem  $\alpha,\alpha$ -Diethoxyacetophenon (DEAP, Upjon Corp), n-Butylbenzoinether (®Trigonal-14, AKZO) und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (®Irgacure 651) und 1-Benzoylcyclohexanol (®Irgacure 184), Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (®Irgacure 819) und 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl]-2-hydroxy-2-phenylpropan-1-on (®Irgacure 2959), die jeweils von der Fa. Ciba Geigy Corp. kommerziell erhältlich sind.

Üblicherweise werden zwischen 0,0001 und 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 3 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der radikalisch polymerisierbaren Monomere; Phosphonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere bzw. der vernetzenden Monomere) an Radikalbildner zugesetzt. Die Menge an Radikalbildner kann je nach gewünschten Polymerisationsgrad variiert werden.

Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0,6 bis 1,75 eV) erfolgen.

Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von UV-Licht mit einer Wellenlänge von weniger als 400 nm erfolgen. Diese Polymerisationsmethode ist an sich bekannt und beispielsweise in Hans Joerg Elias, Makromolekulare Chemie, 5.Auflage, Band 1, s.492-511; D. R. Arnold, N. C. Baird, J. R. Bolton, J. C. D. Brand, P. W. M Jacobs, P.de Mayo, W. R. Ware, Photochemistry-An Introduction, Academic Press, New York und M.K.Mishra, Radical Photopolymerization of Vinyl Monomers, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. Phys. C22(1982-1983) 409 beschrieben.

Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von  $\beta$ -,  $\gamma$ - und/oder Elektronen Strahlen erzielt werden. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Membran mit einer Strahlungsdosis im Bereich von

1 bis 300 kGy, bevorzugt von 3 bis 200 kGy und ganz besonders bevorzugt von 20 bis 100 kGy bestrahlt.

Die Polymerisation der Phosphonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere bzw. der vernetzenden Monomere erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur (20°C) und kleiner 200°C, insbesondere bei Temperaturen zwischen 40°C und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 50°C und 120°C. Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Die Polymerisation führt zu einer Verfestigung des flächigen Gebildes, wobei diese Verfestigung durch Mikrohärtemessung verfolgt werden kann. Vorzugsweise beträgt die durch die Polymerisation bedingte Zunahme der Härte mindestens 20%, bezogen auf die Härte des in Schritt B) erhaltenen flächigen Gebildes.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung ist das molare Verhältnis der molaren Summe aus Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und der Hydrolyseprodukte der Polyphosphorsäure zur Anzahl der Mole der Phosphonsäuregruppen und/oder Sulfonsäuregruppen in den durch Polymerisation von Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere und/oder Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere erhältlichen Polymere, vorzugsweise größer oder gleich 1:2, insbesondere größer oder gleich 1:1, und besonders bevorzugt größer oder gleich 2:1.

Vorzugsweise liegt das molare Verhältnis der molaren Summe aus Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und der Hydrolyseprodukte der Polyphosphorsäure zur Anzahl der Mole der Phosphonsäuregruppen und/oder Sulfonsäuregruppen in den durch Polymerisation von Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere und/oder Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere erhältlichen Polymere im Bereich von 1000:1 bis 3:1, insbesondere 100:1 bis 5:1 und besonders bevorzugt 50:1 bis 10:1.

Das Molverhältnis kann mit üblichen Methoden bestimmt werden. Hierzu können insbesondere spektroskopische Verfahren, beispielsweise die NMR-Spektroskopie eingesetzt werden. Hierbei ist zu bedenken, dass die Phosphonsäuregruppen in der formalen Oxidationsstufe 3 und der Phosphor in Phosphorsäure, Polyphosphorsäure bzw. Hydrolyseprodukte hiervon in der Oxidationsstufe 5 vorliegen.

Je nach gewünschten Polymerisationsgrad ist das flächige Gebilde, welches nach der Polymerisation erhalten wird, eine selbsttragende Membran. Bevorzugt beträgt der Polymerisationsgrad mindestens 2, insbesondere mindestens 5, besonders

bevorzugt mindestens 30 Wiederholeinheiten, insbesondere mindestens 50 Wiederholeinheiten, ganz besonders bevorzugt mindestens 100 Wiederholeinheiten. Dieser Polymerisationsgrad bestimmt sich über das Zahlenmittel des Molekulargewichts  $M_n$ , das durch GPC-Methoden ermittelt werden kann. Aufgrund der Probleme die in der Membran enthaltenen Phosphonsäuregruppen umfassenden Polymere ohne Abbau zu isolieren, wird dieser Wert anhand einer Probe bestimmt, die durch Polymerisation von Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomeren ohne Zusatz von Polymer durchgeführt wird. Hierbei wird der Gewichtsanteil an Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere und an Radikalstarter im Vergleich zu den Verhältnissen der Herstellung der Membran konstant gehalten. Der Umsatz, der bei einer Vergleichspolymerisation erzielt wird, ist vorzugsweise größer oder gleich 20%, insbesondere größer oder gleich 40% und besonders bevorzugt größer oder gleich 75%, bezogen auf die eingesetzten Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere.

Die Hydrolyseflüssigkeit umfasst Wasser, wobei die Konzentration des Wassers im allgemeinen nicht besonders kritisch ist. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung umfasst die Hydrolyseflüssigkeit 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% Wasser. Die Wassermenge, die in den Sauerstoffsäuren formal enthalten ist, wird bei dem Wassergehalt der Hydrolyseflüssigkeit nicht berücksichtigt.

Von den zuvor genannten Säuren sind Phosphorsäure und/oder Schwefelsäure besonders bevorzugt, wobei diese Säuren insbesondere 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-% Wasser umfassen.

Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Membran und zu einer Abnahme der Schichtdicke und Ausbildung einer Membran. Die verfestigte Membran hat im allgemeinen eine Dicke zwischen 15 und 3000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 20 und 2000  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 20 und 1000  $\mu\text{m}$ , wobei die Membran selbsttragend ist.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung kann die Hydrolyseflüssigkeit auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird die Membran in der Hydrolyseflüssigkeit auf Raumtemperatur abgekühlt.



Die Behandlungsdauer kann in weiten Bereichen liegen, wobei die Dauer insbesondere von der Wasserkonzentration der Hydrolyseflüssigkeit abhängig ist. Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 20 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 10 Stunden.

Die gemäß Schritt D) erhaltene Membran kann selbsttragend ausgebildet werden, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet oder gelagert werden.

Über den Grad der Hydrolyse, d.h. die Dauer, Temperatur und Hydrolyseflüssigkeit, ist die Konzentration an Phosphorsäure und damit die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Polymermembran einstellbar. Erfindungsgemäß wird die Konzentration der Phosphorsäure als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers angegeben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine Wiederholeinheit der Formel (III), d.h. Polybenzimidazol) zwischen 10 und 100, insbesondere zwischen 12 und 95, bevorzugt. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch Dotieren von Polyazolen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich.

Im Anschluss an die Behandlung gemäß Schritt D) kann die Membran durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Sauerstoff noch vernetzt werden. Diese Härtung der Membran verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich. Hierzu kann die Membran auf eine Temperatur von mindestens 150°C, vorzugsweise mindestens 200°C und besonders bevorzugt mindestens 250°C erwärmt werden. Die Sauerstoffkonzentration liegt bei diesem Verfahrensschritt üblich im Bereich von 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Vol.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit  $\beta$ -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Je nach gewünschtem Vernetzungsgrad kann die Dauer der Vernetzungsreaktion in einem weiten Bereich liegen. Im allgemeinen liegt diese Reaktionszeit im Bereich

von 1 Sekunde bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten dotierten Polymermembranen bessere Leistungen. Diese begründet sich insbesondere durch eine verbesserte Protonenleitfähigkeit. Diese beträgt bei Temperaturen von 120°C mindestens 0,1 S/cm, vorzugsweise mindestens 0,11 S/cm, insbesondere mindestens 0,12 S/cm.

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Membranen eine hohe mechanische Stabilität auf. Diese Größe ergibt sich aus der Härte der Membran, die mittels Mikrohärtmessung gemäß DIN 50539 bestimmt wird. Dazu wird die Membran mit einem Vickersdiamant innerhalb von 20 s sukzessive bis zu einer Kraft von 3 mN belastet und die Eindringtiefe bestimmt. Demnach beträgt die Härte bei Raumtemperatur mindestens 5 mN/mm<sup>2</sup>, bevorzugt mindestens 50 mN/mm<sup>2</sup> und ganz besonders bevorzugt mindestens 200 mN/mm<sup>2</sup>, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. In der Folge wird die Kraft während 5 s konstant bei 3 mN gehalten und das Kriechen aus der Eindringtiefe berechnet. Bei bevorzugten Membranen beträgt das Kriechen  $\epsilon_{HJ}$  0,003/20/5 unter diesen Bedingungen weniger als 30%, bevorzugt weniger als 15% und ganz besonders bevorzugt weniger als 5%. Der mittels Mikrohärtmessung bestimmte Modul beträgt YHU mindestens 0,1 MPa, insbesondere mindestens 2 MPa und ganz besonders bevorzugt mindestens 5 MPa, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Im Vergleich zu bekannten Polyazolmembranen, die gemäß den Anmeldungen DE Nr. 10117686.4 und DE Nr. 10117687.2 erhalten werden, zeigen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Membranen besonders gute mechanische Eigenschaften. So ist die Bruchzähigkeit bei einem hohen Phosphorsäuregehalt überraschend hoch.

So werden neue Polymerelektrolytmembranen zur Verfügung gestellt, die eine Phosphorsäurekonzentration von mindestens 85 Gew.-% bei einer Bruchzähigkeit von mindestens 30 kJ/m<sup>2</sup>, insbesondere 50 kJ/m<sup>2</sup> und besonders bevorzugt 100 kJ/m<sup>2</sup> aufweisen.

Des weiteren zeigen bevorzugte Polymerelektrolytmembranen eine hohe Bruchdehnung von mindestens 60%, insbesondere mindestens 80% und besonders bevorzugt mindestens 100% bei einer Phosphorsäurekonzentration von mindestens 85 Gew.-%.

Besonders Leistungsfähige neue Polymerelektrolytmembranen werden erfindungsgemäß erhalten, die bei einer Phosphorsäurekonzentration von mindestens 95 Gew.-% eine Bruchzähigkeit von mindestens 10 kJ/m<sup>2</sup>, insbesondere 20 kJ/m<sup>2</sup> und besonders bevorzugt 30 kJ/m<sup>2</sup> aufweisen.

Die Messung der Bruchdehnung/Spannung (Bruchzähigkeit) kann an streiförmigen Proben mit einer Breite von 15 mm und Länge von 120 mm auf dem Gerät Zwick Z010 durchgeführt werden. Der Zugversuch kann bei einer Temperatur von 25°C mit einer Dehngeschwindigkeit von 50 mm/min erfolgen.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Die Membran-Elektroden-Einheit weist eine hohe Leistungsfähigkeit auch bei einem geringen Gehalt an katalytisch aktiven Substanzen, wie beispielsweise Platin, Ruthenium oder Palladium, auf. Hierzu können mit einer katalytisch aktiven Schicht versehene Gasdiffusionslagen eingesetzt werden.

Die Gasdiffusionslage zeigt im allgemeinen eine Elektronenleitfähigkeit. Üblich werden hierfür flächige, elektrisch leitende und säureresistente Gebilde eingesetzt.

Zu diesen gehören beispielsweise Kohlefaser-Papiere, graphitisierte Kohlefaser-Papiere, Kohlefasergewebe, graphitisierte Kohlefasergewebe und/oder flächige Gebilde, die durch Zugabe von Ruß leitfähig gemacht wurden.

Die katalytisch aktive Schicht enthält eine katalytisch aktive Substanz. Zu diesen gehören unter anderem Edelmetalle, insbesondere Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und/oder Ruthenium. Diese Substanzen können auch in Form von Legierungen unter einander eingesetzt werden. Des weiteren können diese Substanzen auch in Legierung mit unedlen Metallen, wie beispielsweise Cr, Zr, Ni, Co und/oder Ti verwendet werden. Darüber hinaus können auch die Oxide der zuvor genannten Edelmetalle und/oder unedlen Metalle eingesetzt werden. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden die katalytisch aktiven Verbindungen in Form von Partikeln eingesetzt, die vorzugsweise eine Größe im Bereich von 1 bis 1000 nm, insbesondere 10 bis 200 nm und bevorzugt 20 bis 100 nm aufweisen.

Des weiteren kann die katalytisch aktive Schicht übliche Additive enthalten. Hierzu gehören unter anderem Fluorpolymere wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE) und oberflächenaktive Substanzen.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Gewichtsverhältnis von Fluorpolymer zu Katalysatormaterial, umfassend mindestens ein Edelmetall und gegebenenfalls ein oder mehrere Trägermaterialien, größer als 0,1, wobei dieses Verhältnis vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,6 liegt.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Katalysatorschicht eine Dicke im Bereich von 1 bis 1000 µm, insbesondere von 5 bis 500, vorzugsweise von 10 bis 300 µm auf. Dieser Wert stellt einen Mittelwert dar, der durch Messung der Schichtdicke im Querschnitt von Aufnahmen bestimmt werden kann, die mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) erhalten werden können.

Nach einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Edelmetallgehalt der Katalysatorschicht 0,1 bis 10,0 mg/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 0,3 bis 6,0 mg/cm<sup>2</sup> und besonders bevorzugt 0,3 bis 3,0 mg/cm<sup>2</sup>. Diese Werte können durch Elementaranalyse einer flächigen Probe bestimmt werden.

Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patentanmeldungen WO 01/18894 A2, DE 195 09 748, DE 195 09 749, WO 00/26982, WO 92/15121 und DE 197 57 492

verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran ggf. in Kombination mit einer weiteren Polymermembran auf Basis von Polyazolen oder einer Polymerblendmembran enthält.

In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden. Hierzu wird gemäß den Schritten A) bis D) eine Membran gebildet und der Katalysator aufgebracht. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Darüber hinaus kann die Bildung der Membran gemäß den Schritten A) bis D) auch auf einem Träger oder einer Trägerfolie erfolgen, die bereits den Katalysator aufweist. Nach Entfernen des Trägers bzw. der Trägerfolie befindet sich der Katalysator auf der erfindungsgemäßen Membran. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine beschichtete Elektrode und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran in Kombination mit einer weiteren Polymermembran auf Basis von Polyazolen oder einer Polymerblendmembran enthaltend mindestens ein Polymer auf Basis von Polyazolen aufweist.

#### **Beispiele 1-5**

Zur Herstellung der Membran wurde eine Poly(2,2'-(p-phenylen)-5,5'-bibenzimidazole-co-poly((6-6'-bibenzimidazol-2,2'-dyl)-2,5-pyridin)-Lösung in PPA wie folgt hergestellt.

5,283 g 2,5-Pyridindicarbonsäure (125 mMol), 15,575g Terephthalsäure (375 mMol), 28,785 g TAB (0,5 Mol) und 468 g PPA wurden in einem 500ml Dreihalskolben

vorgelegt. Die Reaktionssuspension wurde auf 120°C für 2h dann auf 150°C für 4h, danach auf 190°C für 6h dann auf 220°C für 20°C geheizt. Danach wurde die Reaktionslösung bei 220°C mit 600 g 85-%igen  $H_3PO_4$  verdünnt, und anschließend bei 240°C 6h lang gerührt.

Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Wasser ausgefallen. Das ausgefallene Harz wurde filtriert, dreimal mit  $H_2O$  gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann mit  $H_2O$  gewaschen und bei 100°C 24h lang bei 0,001 bar getrocknet. Aus einer 0,2 g/dL Polymerlösung in 100 ml 96%-igen  $H_2SO_4$  wurde die inhärente Viskosität  $\eta_{inh}$  gemessen.  $\eta_{inh} = 3,2$  dL/g bei 30°C

Die hoch viskose Lösung wurde bei 200°C mit vorgeheizte Rakel auf einer Polyethylenterephthalat-Folie (PET-Folie) mit eine 500  $\mu m$  dicke Membran gerakelt. Jeweils ein Membranstück mit der Größe 20x30 cm wurde in 1l  $H_3PO_4$  mit folgender Konzentration eingelegt.

Beispiel 1: 40%  $H_3PO_4$

Beispiel 2: 50%  $H_3PO_4$

Beispiel 3: 60%  $H_3PO_4$

Beispiel 4: 70%  $H_3PO_4$

Beispiel 5: 80%  $H_3PO_4$

Dann wurden die Membranen 15 Min, 30 Min, 1h, 2h, 4h, 6h, und 20 h lang bei RT in diesen Hydrolysebädern hydrolysiert. Danach wurden die Membranen mit 0,1 N NaOH titriert, um die Säurezahl pro Wiederholungseinheit zu ermitteln. Unten in der Tabelle 1 sind Ergebnisse der Hydrolyse dargestellt.

Tabelle 1:

Zeit [h]	Beispiel 1 $n(H_3PO_4)/n(PBI)$	Beispiel 2 $n(H_3PO_4)/n(PBI)$	Beispiel 3 $n(H_3PO_4)/n(PBI)$	Beispiel 4 $n(H_3PO_4)/n(PBI)$	Beispiel 5 $n(H_3PO_4)/n(PBI)$
0,25	29,7	41,3	60,8	92,8	93,6
0,5	25,5	30,9	46,9	76,7	83,8
1	18,4	25,6	37,7	53,5	70,4
2	15,7	21,7	30,7	40,3	58,0
4	17,2	19,6	31,2	43,8	54,0
6	16,8	22,3	29,6	40,4	49,1
20	11,5	16,3	23,6	34,8	45,6

**Beispiele 6-8**

Die hoch viskose Lösung wurde bei 160°C mit vorgeheizte Rakel auf einer PET-Folie mit eine 500 µm dicke gerakelt. Jeweils ein Membranstück mit der Größe 20x30 cm wurde in 1l H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit folgenden Konzentration und Zeit hydrolysiert.

Vergleich 1: mit Luftfeuchtigkeit hydrolysiert, 24 Stunden bei Raumtemperatur

Beispiel 6: in 50% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 20 Min.

Beispiel 7: in 60% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1h

Beispiel 8: in 70% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 2h

Die Membranen wurden mit 0,1 N NaOH titriert, um die Säurezahl pro Wiederholungseinheit zu ermitteln. Unten in der Tabelle 2 sind die Titrationsergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 2

Probe	n(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )/n(PBI)
Vergleich 1	47
Beispiel 6	51
Beispiel 7	46
Beispiel 8	41

Die Materialeigenschaften wurden mit Zug-Dehnungsmessung ermittelt und mit Vergleichsbeispiel 1 verglichen (Tabelle 3). Die Messung der Bruchdehnung/Spannung (Bruchzähigkeit) wird an streifförmigen Proben mit einer Breite von 15 mm und Länge von 120 mm auf dem Gerät Zwick Z010 durchgeführt. Der Zugversuch erfolgt bei einer Temperatur von 25°C mit einer Dehngeschwindigkeit von 50 mm/min.

Tabelle 3:

Probe	Elastizitätsmodul	Bruchzähigkeit	Bruchdehnung	Bruchkraft
	[MPa]	[kJ/m <sup>2</sup> ]	[%]	[N/mm <sup>2</sup> ]
Vergleich 1	5,44	18,58	43,36	0,66
Beispiel 6	7,06	111,18	155,71	1,06
Beispiel 7	6,35	112,52	148,74	1,05
Beispiel 8	6,21	116,22	156,10	1,10

Aus diesen Membranen wurde dann 50 cm<sup>2</sup> MEAs (Membran Elektroden Assembly) hergestellt und mit H<sub>2</sub>/Luft gemessen. Unten in der Tabelle 4 sind die Werte (Ruhepotential (OCV); mV bei 0,2 A/cm<sup>2</sup>; mV bei 0,6 A/cm<sup>2</sup> bei 160° und 0 bar) mit Probe 0 verglichen.

Tabelle 4:

MEA mit	OCV	mV bei 0,2 A/cm <sup>2</sup>	mV bei 0.6 A/cm <sup>2</sup>
Vergleichsbeispiel 1	898	638	531
Beispiel 1	945	640	523
Beispiel 2	943	636	515
Beispiel 3	921	646	534

Das Ruhepotential ist unmittelbar mit der Durchlässigkeit der Membran gegenüber dem Brennstoff verknüpft. Je höher diese Durchlässigkeit desto geringer ist das Ruhepotential. Daher bedeutet ein hohes Ruhepotential eine geringe Wasserstoffdurchlässigkeit (vgl. Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Application, Editors: W. Vielstich; A. Lamm, H.A. Gasteiger).



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von protonenleitenden Polymermembranen umfassend die Schritte
  - A) Herstellung einer Mischung umfassend Polyphosphorsäure, mindestens ein Polyazol und/oder mindestens ein oder mehrere Verbindungen, die unter Einwirkung von Wärme gemäß Schritt B) zur Bildung von Polyazolen geeignet sind,
  - B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C,
  - C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger,
  - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung der Membran mit einer Hydrolyseflüssigkeit erfolgt, die Sauerstoffsäuren des Phosphors und/oder Sauerstoffsäuren des Schwefels umfasst.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung Verbindungen umfasst, die unter Einwirkung von Wärme gemäß Schritt B) zur Bildung von Polyazolen geeignet sind, wobei diese Verbindungen ein oder mehreren aromatische und/oder heteroaromatische Tetra-Amino-Verbindungen und eine oder mehrere aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer umfassen, und/oder eine oder mehrere aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren umfassen.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung Verbindungen umfasst, die unter Einwirkung von Wärme gemäß Schritt B) zur Bildung von Polyazolen geeignet sind, wobei diese Verbindungen durch Umsetzung von einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Carbonsäuren bzw. deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren in der Schmelze bei Temperaturen von bis zu 400°C erhältlich sind.

4. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Bildung von Polyazolen geeigneten Verbindungen als aromatische und/oder heteroaromatische Tetra-Aminoverbindungen umfassen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin und/oder 1,2,4,5-Tetraaminobenzol.
5. Verfahren gemäß Anspruch 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Bildung von Polyazolen geeigneten Verbindungen als aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, Verbindungen umfassen die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,5-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.
6. Verfahren gemäß Anspruch 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Bildung von Polyazolen geeigneten Verbindungen aromatische Tricarbonsäuren, deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurehalogenide oder Tetracarbonsäuren, deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurehalogenide umfassen.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Tricarbonsäuren Verbindungen umfassen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (trimesic acid); 2,4,5-Benzoltricarbonsäure (trimellitic acid); (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure;

3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuren; Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuren, 3,5,3',5'-Biphenyl-tetracarbonsäuren, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure und/oder 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Tricarbonsäure und/oder Tetracarbonsäuren zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol-%, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure, beträgt.
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Bildung von Polyazolen geeigneten Verbindungen heteroaromatische Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren und/oder Tetracarbonsäuren umfassen, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.
11. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Bildung von Polyazolen geeigneten Verbindungen Diaminbenzoesäure und/oder deren Mono- und Dihydrochloridderivate umfassen.
12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) und/oder Schritt B) erhältliche Zusammensetzung mindestens ein weiteres Polymer (Polymer B), das kein Polyazol darstellt, zugefügt wird, wobei das Gewichtsverhältnis von Polyazol zu Polymer B im Bereich von 0,1 bis 50 liegt.
13. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Erwärmung gemäß Schritt B) nach der Bildung eines flächigen Gebildes gemäß Schritt C) erfolgt

14. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung gemäß Schritt D) bei Temperaturen im Bereich von 0°C und 150°C erfolgt.
15. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyseflüssigkeit Wasser in einer Konzentration von 5 bis 80 Gew.-% umfasst.
16. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydrolyseflüssigkeit Phosphorsäure eingesetzt wird, die 10 bis 60 Gew.-% Wasser umfasst.
17. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyseflüssigkeit Phosphinsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Hypodiphosphonsäure, Hypodiphosphorsäure, Oligophosphorsäuren, schwefelige Säure, dischwefelige Säure und/oder Schwefelsäure umfasst.
18. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyseflüssigkeit radikalisch polymerisierbare Monomere mit Phosphonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen umfasst.
19. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyseflüssigkeit radikalisch polymerisierbare vernetzende Monomere umfasst.
20. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Hydrolyse radikalisch polymerisierbare, vernetzende Monomere auf die Membran aufbringt.
21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass man die radikalisch polymerisierbaren Monomere nach der Hydrolyse polymerisiert.
22. Protonenleitende Polymere Membran erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran eine Phosphorsäurekonzentration von mindestens 85 Gew.-% bei einer Bruchspannung von mindestens 30 kJ/m<sup>2</sup> aufweist.

23. Protonenleitende Polymermembran erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran eine Phosphorsäurekonzentration von mindestens 95 Gew.-% bei einer Bruchspannung von mindestens  $10 \text{ kJ/m}^2$  aufweist.
24. Protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphorsäure, mindestens ein Polyazol und mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer, das Phosphorsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis des Gewichts der Summe aus Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und der Hydrolyseprodukte der Polyphosphorsäure zum Gewicht der radikalisch polymerisierbaren Monomere größer oder gleich 1:2 ist.
25. Protonenleitende Polymermembran gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis des Gewichts der Summe aus Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und der Hydrolyseprodukte der Polyphosphorsäure zum Gewicht der radikalisch polymerisierbaren Monomere von 100:1 bis 5:1 ist.
26. Protonenleitende Polymermembran gemäß Anspruch 24 oder 25, dadurch erhältlich, dass man die radikalisch polymerisierbaren Monomere polymerisiert.
27. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Polymermembran gemäß einem der Ansprüche 24 bis 26.
28. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 27.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 03/09018

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G73/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 03 022412 A (KIEFER JOACHIM ; UENSAL OEMER (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SA) 20 March 2003 (2003-03-20) claims 1,9	1, 14-17, 22, 23
P, X	WO 03 007411 A (MEX LAURENT ; MUELLER JOERG (DE)) 23 January 2003 (2003-01-23) page 21, paragraph 2 page 22, paragraph 6 - page 23, paragraph 1	1-17, 22, 23
X	US 5 098 985 A (HWANG WEN-FANG ET AL) 24 March 1992 (1992-03-24) examples 32, 50	1-15, 17, 22, 23

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

\*O\* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 2004

Date of mailing of the international search report

23/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentean 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 661 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP 03/09018

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03022412	A	20-03-2003	DE 10144815 A1 WO 03022412 A2	27-03-2003 20-03-2003
WO 03007411	A	23-01-2003	DE 10133738 A1 WO 03007411 A2	06-02-2003 23-01-2003
US 5098985	A	24-03-1992	US 5089568 A CA 2000455 A1 DE 68922067 D1 DE 68922067 T2 EP 0368006 A2 EP 0392008 A1 JP 3501751 T KR 9306927 B1 WO 9003995 A1 US 5030706 A US 5110894 A US 5151489 A US 5273823 A	18-02-1992 11-04-1990 11-05-1995 26-10-1995 16-05-1990 17-10-1990 18-04-1991 24-07-1993 19-04-1990 09-07-1991 05-05-1992 29-09-1992 28-12-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Anmeldezeichen  
PCT/EP 03/09018

## A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGS-GEGENSTANDES

IPK 7 C08G73/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr.
P, X	WO 03 022412 A (KIEFER JOACHIM ; UENSAL OMER (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SA) 20. März 2003 (2003-03-20) Ansprüche 1,9	1, 14-17, 22, 23
P, X	WO 03 007411 A (MEX LAURENT ; MUELLER JOERG (DE)) 23. Januar 2003 (2003-01-23) Seite 21, Absatz 2 Seite 22, Absatz 6 - Seite 23, Absatz 1	1-17, 22, 23
X	US 5 098 985 A (HWANG WEN-FANG ET AL) 24. März 1992 (1992-03-24) Beispiele 32, 50	1-15, 17, 22, 23

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den eigentlichen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipis oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Februar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenten 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 661 epo nl  
Fax (+31-70) 340-3016

Bovollmächtigter Beauftragter

Lanz, S



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentsymbol

PCT/EP 03/09018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03022412	A	20-03-2003	DE 10144815 A1	27-03-2003
			WO 03022412 A2	20-03-2003
WO 03007411	A	23-01-2003	DE 10133738 A1	06-02-2003
			WO 03007411 A2	23-01-2003
US 5098985	A	24-03-1992	US 5089568 A	18-02-1992
			CA 2000455 A1	11-04-1990
			DE 68922067 D1	11-05-1995
			DE 68922067 T2	26-10-1995
			EP 0368006 A2	16-05-1990
			EP 0392008 A1	17-10-1990
			JP 3501751 T	18-04-1991
			KR 9306927 B1	24-07-1993
			WO 9003995 A1	19-04-1990
			US 5030706 A	09-07-1991
			US 5110894 A	05-05-1992
			US 5151489 A	29-09-1992
			US 5273823 A	28-12-1993